

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-313804

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)12月19日

H 01 B 1/22  
C 04 B 41/88  
C 23 C 18/36  
24/08  
// B 22 F 7/04  
H 01 C 1/14  
H 01 F 15/02  
H 01 G 1/01  
4/12  
H 05 K 1/09  
3/18

A-7364-5G  
H-7412-4G  
6686-4K  
A-6813-4K  
D-7511-4K  
Z-7303-5E  
F-6447-5E  
7048-5E  
7924-5E  
Z-8727-5E  
B-6736-5E

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 導電性ペースト

⑯ 特 願 昭63-145018

⑰ 出 願 昭63(1988)6月13日

⑱ 発 明 者 木 暮 博 道 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内  
⑲ 発 明 者 松 本 和 義 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内  
⑳ 発 明 者 吉 沢 睦 雄 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内  
㉑ 出 願 人 太陽誘電株式会社 東京都台東区上野6丁目16番20号  
㉒ 代 理 人 弁理士 北 條 和 由

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

導電性ペースト

## 2. 特許請求の範囲

導電性粒子と無機質粒子とを、ビヒクル中に分散させた導電性ペーストに於いて、前記無機質粒子が無電解メッキ浴の金属イオンに活性な表面を有する粒子から成る事を特徴とする導電性ペースト。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、セラミック素地上に導電性ペーストを塗布し、焼成された導体主面上に、メッキ膜を析出するのに好適な導電性ペーストに関する。

## 〔従来の技術〕

従来、セラミック素地上に導体膜を形成するのに使用される導電性ペーストとしては、Au、Ag、Pt、Pd、Cu等の貴金属粒子や、Ni、Zn、Al等の卑金属粉末等の導電粒子と、

ガラスフリットとを、ビヒクル中に分散させたものが知られている。このような導電性ペーストは、セラミック基板、セラミックコンデンサ、圧電体素子、抵抗体、インダクタ等の電子部分に、スクリーン印刷、その他の方法等によって塗布された後、焼成され、導体膜として形成される。この導体膜は、前記電子部品の電極或いは、配線導体として使用されている。

前記導電性ペーストに使用される導電粒子のうち、Au、Ag、Pt等の導体材料は、高価であり、価格の変動が大きいことから、これに代わる導体材料として、卑金属若しくは、比較的安価なCu等の粒子が使用されている。

卑金属導電粒子を用いた導電性ペーストで形成された電極は、電極中の導体金属が半田濡れ性が悪く、電極の半田付け性が悪い。また、比較的安価な銅粒子を用いた導電ペーストは、導体金属それ自体の半田濡れ性が良いが、電極の表面が空気中の酸素に依って、酸化され易いため、そのままの状態では空気中に僅かな時間でも

放置すると、導体表面が酸化されて半田付け性が直ぐ悪くなる。このため、これら卑金属や銅等の導電粒子を用いたものでは、導電粒子の表面に予め、酸化を防止するような金属膜、例えば、ニッケルメッキや半田メッキ等を施し、表面の酸化防止と半田付け性の改善を図ることが行われている。

更に、前記導電性ペーストを基板に塗布して焼成した時の導電性ペーストの収縮率を制御する目的、セラミック基板との接着強度を高める目的、及び焼成された後の導体の膨張係数を、セラミック基板の膨張係数に近似させる目的のため、これら導電性ペーストに、セラミック基材と同じ材質の粒子や、セラミック基材の一部を組成する材料粒子、或いはこれらとは別種の無機質粒子を混入することが行われる。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

前記従来の導電性ペーストのように、その中に前記無機質粒子を含有させた場合、これを焼成することにより形成された導体膜の表面に、

解消することが可能な導電性ペーストを提供する事にある。

#### 〔課題を解決するための手段〕

すなわち、前記課題を解消する為、本発明において講じた手段の要旨は、導電性粒子と無機質粒子とを、ビヒクル中に分散させた導電性ペーストに於いて、前記無機質粒子が無電解メッキ浴の金属イオンに活性な表面を有する粒子から成る事を特徴とする導電性ペーストである。

#### 〔作 用〕

前記本発明による導電性ペーストでは、ビヒクル中に導電粒子として、金属粒子に加え、無機質粒子が混合されているので、導電性ペースト中の前記無機質粒子が、導電性ペーストを焼成した時の導電性ペーストの収縮率を小さくし、セラミック基板と導電性ペースト間の応力を小さくして密着強度を強くする。また、導電性ペースト中の無機質粒子とセラミック基板等との反応によって接合強度が高められと共に、焼成された後の導体の膨張係数が基板の膨張係数に

導電粒子と前記無機質粒子とがランダムに露出する。

ところが、第2図に模式的に示すように、このような導体膜10の表面にメッキ膜を形成しようとする、導電粒子11の表面に形成されるメッキ膜12の形成速度と、無機質粒子13の表面に形成されるメッキ膜12の形成速度との間に、大きな差が生じ、導電粒子11の表面に所望の厚みのメッキ膜12が形成されても、無機質粒子13の表面には充分な厚みのメッキ膜12が形成されないといったように、メッキ膜12の厚みに不均一な状態が生じる。

このように、メッキ膜が不均一となった電子部品は、メッキ膜にいわば無数のピンホールが生じた状態となり、半田に対する密着強度が弱く、半田付け後に電子部品が脱落してしまうといった問題があった。

そこで本発明の目的は、メッキ浴に対して活性な表面を有する無機質粒子を、導電ペースト中に含有させる事に依って、前記従来の課題を

近似するため、焼成後のサーマルショックにも耐えられる。

こうした無機質粒子特有の作用に加え、これら無機質粒子13の表面が無電解メッキ浴の金属イオンに活性な表面を有する粒子からなるため、この導電ペーストにより形成された導体膜10を無電解メッキ浴に浸漬すると、第1図に模式的に示すように、無機質粒子の表面にも、金属粒子の表面と同様に金属が析出し、メッキ膜12が形成される。これによって、導電性ペーストを焼き付けて形成された前記導体膜10に均一なメッキ膜12を形成することが可能となる。このため、半田による接着性が良好な導体膜が得られる。

#### 〔実施例〕

次に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

#### (実施例1)

次の組成を有する第一と第二の活性化溶液と、平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ のアルミナ粒子を用意した。

## 第一活性化溶液

水	1000ml
塩化第二錫 ( $\text{SnCl}_2$ )	2g
塩酸 ( $\text{HCl}$ )	4ml

## 第二活性化溶液

水	1000ml
塩化パラジウム ( $\text{PdCl}_2$ )	0.2g
塩酸 ( $\text{HCl}$ )	2ml

まず、前記アルミナ粒子を第一活性化溶液に浸漬し、室温で5分間攪拌し、濾別と水中分散とを数回繰り返し、水が透明になった後、予め50℃の温度に保温された第二活性化溶液に5分間浸漬し、濾別と水中分散とを数回繰り返した後、濾別された粒子を120℃の温度で乾燥して、表面が無電解メッキ浴の金属イオンに対して活性化された無機質粒子を得た。

次に、別に用意したニッケル金属粒子（平均粒径3μm）100重量部に対して、前記アルミナ粒子を10重量部、エチルセルロースを16重量部、ブチルカルビトールを4重量部の割合で配

合し、これを攪拌機で4時間攪練し、更にロールミルに依って1時間混練して、本発明による導電性のペーストを製作した。

これとは別に、チタン酸バリウム系の誘電体セラミック原料シートに、市販されている導電性ペーストを塗布し、これを被覆して圧着し、所定の大きさに裁断した後焼成することにより、積層セラミックコンデンサチップを製作した。この積層セラミックコンデンサチップの両端面には、前記導電性ペーストに依る内部電極の端部が導出されており、ここに前記本発明の導電性ペーストを約50μmの厚さに塗布し、これを乾燥して非酸化雰囲気中で、950℃の温度で1時間焼き付け、積層セラミックコンデンサチップの外部電極を形成した。

このような積層セラミックコンデンサチップを前記ニッケルメッキ浴に80℃の温度で15分間浸漬し、外部電極の表面にニッケルメッキ膜を形成した。

更に市販の半田メッキ液を用いて、前記積層

セラミックコンデンサチップのニッケル膜上に、室温で陰極電流密度1A/dm<sup>2</sup>として30分間電解半田メッキを施し、3μmの厚さに半田メッキ膜を形成した。

この積層セラミックコンデンサチップをプリント配線基板上の導体に500個半田付けした。そして、ブッシュブルゲージで引張り荷重を施し取りながら、第3図に矢印で示す方向に最大5kgの引張り荷重を加えて、その間に配線基板から積層セラミックコンデンサチップが剝離するか否か、半田の密着強度試験を実施した。第1図において、1は配線基板、2はその上に形成された半田付けランド、3は積層セラミックコンデンサ、4はその外部電極、5は外部電極4を前記半田付けランド2に固着している半田、6はブッシュブルゲージのフック先端部である。

この結果、本実施例に於いて、5kg以下の荷重で半田が剝離したものは皆無であった。

(実施例2)

前記実施例1に於いて、前記第二活性化溶液に代えて、次の組成を有する第二活性化溶液を用いた事以外は、同実施例1と同様にして試験を実施した。

純水	1000ml
塩化白金 ( $\text{PtCl}_2$ )	0.1g
塩酸 ( $\text{HCl}$ )	4ml

その結果、5kg以下の荷重で半田が剝離したものは皆無であった。

(実施例3)

前記実施例1に於いて、前記第二活性化溶液に代えて、次の組成を有する第二活性化溶液を用いた事以外は、同実施例1と同様にして試験を実施した。

純水	1000ml
塩化金 ( $\text{AuCl}_3$ )	0.1g
塩酸 ( $\text{HCl}$ )	4ml

その結果、5kg以下の荷重で半田が剝離したものは皆無であった。

(実施例4)

前記実施例1に於いて、ニッケル金属粒子に代えて、銅粒子を用いた事、アルミナ粒子に代えてチタン酸バリウムを用いた事、及び、導電ペーストにより形成された被膜セラミックコンデンサチップの外部電極の表面に、ニッケルメッキに代えて銅メッキを施した事以外は、同実施例1と同様にして試験を実施した。その結果、5kg以下の荷重で半田が剝離したものは皆無であった。

#### (比較例)

前記実施例1に於いて、導電性ペースト中のアルミナ粒子の表面を活性化した粒子に代えて、導電性ペーストに活性化されていないアルミナ粒子を加えた事以外は、実施例1と同様にして試験を実施した。その結果、5kg以下の荷重で半田が剝離したものは、500個中12個あった。

なお、前記各実施例に於いては、無機質粒子としてアルミナ、チタン酸バリウムを用いた例を示したが、本発明において使用される無機質粒子は、これらに限るものではない。すなわち、

これら無機質粒子の種類は、基板のセラミック組成に依って選択されるべきもので、一般的には、セラミック組成に近似した組成が好ましく、その添加量は各々の組成に於いて、適宜決められる。例えば、熱膨張係数、硬化収縮率の大きさや半田付け性等を考慮して決定される。一般には、導電性ペースト全重量に対して1%~35%程度の量が添加される。

導電性ペースト中に混合される金属粒子は、Zn、Cu、Ni、Al等が一般的である。

#### [発明の効果]

以上説明した通り、本発明によれば、導電性ペースト中に、無機質粒子を含有させているので、導電性ペーストを塗布し、焼成する時に導電性ペーストと基板との焼成収縮を調整できるという、無機質粒子本来の効果がそのまま得られる。そしてこれと同時に、前記無機質粒子の表面を無電解メッキ浴の金属イオンに対して活性化したので、導電性ペーストを焼成して得られた導体の表面に均一な厚みのメッキを施すこ

とができ、これによって半田付け性が改善され、基板との密着性が良く、半田付けした後に脱落するような事がなくなる。よって、半田付けの信頼性が向上すると言う効果が得られる。

#### 4. 図面の簡単な説明

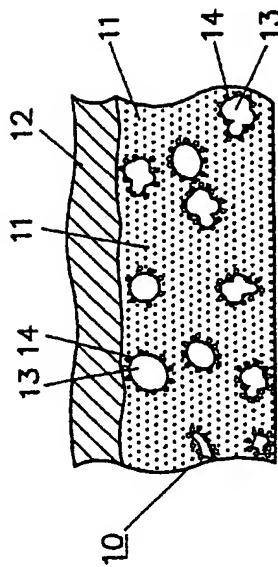
第1図は、本発明の導電性ペーストを用いて形成された導体膜上にメッキを施した状態を示す模式図、第2図は、従来の導電性ペーストを用いて形成された導体膜上にメッキを施した状態を示す模式図、第3図は、本発明の実施例及びその比較例における半田付け部分の密着強度試験の方法を示す説明斜視図である。

10…導体膜 11…導電粒子 12…メッキ膜 13…無機質粒子

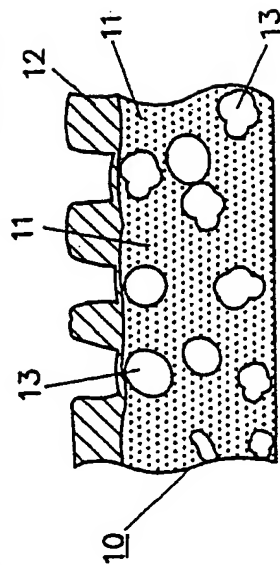
特許出願人 太陽誘電株式会社

代理人 弁理士 北條 和由

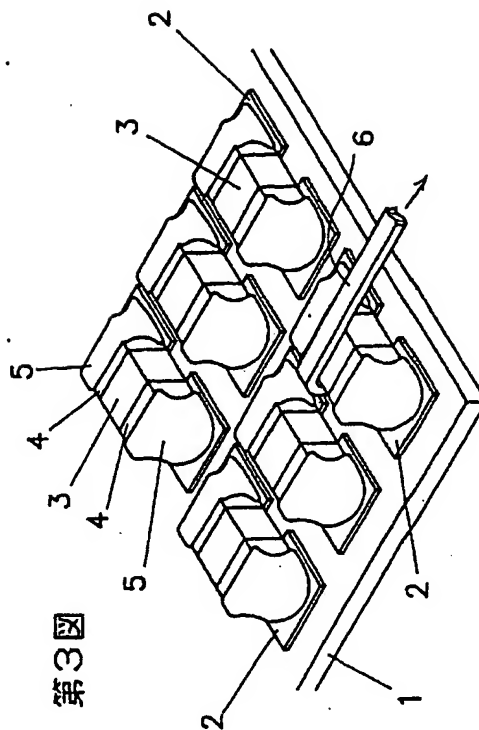
第1図



第2図



第3図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**